

ных эфиров целлюлозы, содержащих аминогруппу, наблюдается снижение температуры текучести, а для содержащих оксигруппу наблюдается повышение температуры текучести по сравнению с релаксационным переходом в древесине осины. Установлено влияние положения заместителя на низкотемпературные релаксационные процессы, проявляющиеся у сложных эфиров целлюлозы с ароматическими карбоновыми кислотами, имеющими пара- и метазаместители в бензольном кольце.

1. Протопопов А.В. Получение сложных эфиров целлюлозы с ароматическими карбоновыми кислотами из целлюлозосодержащего сырья. Автореферат дис. канд. хим. наук, Барнаул, 2010. – 20 с.

2. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, вып. 10. – С. 1748-1749.

3. Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис Н.А., Чемерис М.М., Скурыдина Е.М., Коваленко А.А. // Пластические массы, 2008. – № 4. – С. 37-39.

4. D.A.Goring. Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose // Pulp and Paper Mag. Canada. 1963. – Vol. 64. № 12. – P. 517–527.

ФУРАНОВЫЕ ДОБАВКИ В КИСЛОТОСТОЙКИЕ РАСТВОРЫ И БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Волювач С.В., канд. техн. наук, **Золотов М.С.,** канд. техн. наук, проф.,
Шелковин А.А.

*Харьковская национальная академия городского хозяйства
61002, Украина, г. Харьков, ул. Революции, 12
E-mail: zolotov@ksame.kharkov.ua*

Основными достоинствами фурановых смол (олигомерных и полимерных соединений) являются универсальная химическая стойкость к кислотам, щелочам, солям и растворителям, высокая теплостойкость (до 200-240⁰С по Мартенсу) и термостойкость (до 480-490⁰С для пресс материалов на основе стекловолокна, асбеста и графита), а также хорошие физико-механические показатели.

Для характеристики химстойкости достаточно отметить, что на фурановые цементы не действуют даже при нагревании дл 120⁰С следующие кислоты: 100%-ные уксусная, масляная, олеиновая, стеариновая; жирные кислоты, содержащие более шести атомов углерода в молекуле; 90%-ная муравьиная, 85%-ная орто-фосфорная, 50%-ная серная, 40%-ная соляная, фтористоводородная и бромистоводородная; 25%-ная молочная, малеиновая и синильная, 20%-ная щавелевая, 10%-ная хлоруксусная, лимонная и бензолсульфокислота.

Концентрированные щелочи (гидроксиды натрия, калия, кальция) при нагревании до 100⁰С не разрушают фурановые цементы, а водные растворы кислых, основных и нормальных солей не влияют на них при нагревании до 120⁰С.

Таким образом, фурановые полимеры имеют более универсальную химическую стойкость по сравнению с жидкостекольными композициями, которые нельзя использовать в щелочных средах из-за разрушения полимерных силикатных цепей орто-кремниевой кислоты.

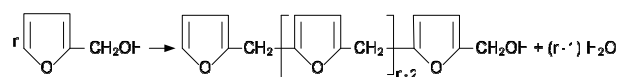
Эти особенности обусловлены химическим строением отвержденных фурановых смол, которые под действием кислых катализаторов образуют твердые и неплавкие продукты, имеющие пространственно сшитую трехмерную структуру за счет раскрытия, в основном, двойных связей фуранового кольца. Поэтому характерным свойством полимерминеральных композиций, содержащих фурановые полимеры, является их упрочнение в начальный период эксплуатации строительных конструкций в кислых средах.

Ввиду вышеизложенного понятно, что интерес к фурановым смолам, возникший в 1950-60 гг. не только не ослабевает, но постоянно расширяется из-за все новых областей применения конструкционных строительных материалов на их основе – полимербетонов, полимеррастворов, полимерзамазок, мастик, клеев, лаков и пресс материалов, используемых в производствах с химически агрессивными средами при высоких температурах.

В этой связи представляет практический интерес использование фурановых соединений, в частности фурфурилового спирта, в качестве модифицирующих добавок к широко распространенным на практике кислотоупорным растворам и бетонам на основе силиката натрия и кремнефтористого натрия.

Это позволяет повысить как механическую прочность, так и теплостойкость жидкостекольных композиций за счет трехмерной сшивки минеральной силикатной матрицы с помощью фуранового полимерного каркаса, а также расширить области их применения в различных химически агрессивных средах.

Фурфуриловый спирт, имеющий неограниченную растворимость в воде, при добавлении в раствор жидкого стекла под влиянием избирательных инициаторов отверждения, например, некоторых производных карбамида, способен к аутоконденсации даже без нагревания с образованием, в основном, линейных макромолекул полифурфурилового спирта:



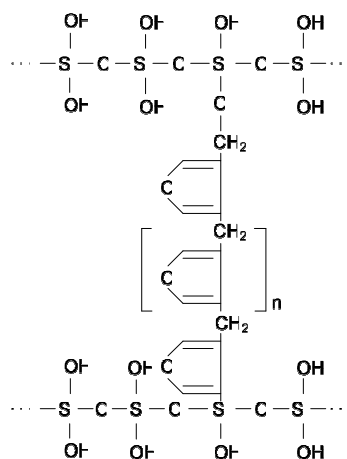
Образующаяся фуриловая смола кроме низкомолекулярного полифурфурилового спирта содержит также олигомерные продукты (димер, тример, тетрамер фурфурилового спирта) и поточные продукты – фурфуриловый эфир и дифурилметан.

Кроме того, в результате раскрытия фуранового кольца накапливается левулиновая кислота $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, которая служит аутокатализатором конденсации фурфурилового спирта, так как она подобно другим оксо-кислотам имеет более сильные кислотные свойства по сравнению с исходной

карбоновой кислотой из-за сильного электроно-акцепторного влияния оксо-группы >C=O , обладающей резко выраженными –J– и –T– эффектами.

В минеральной матрице кроме механического совмещения цепей неорганических и органических полимеров в отдельных узлах возможно образование поперечных химических связей между ними.

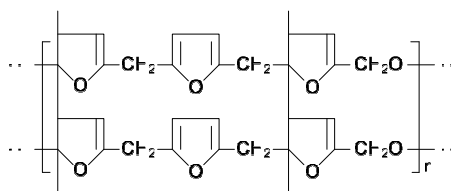
Поскольку макромолекулы поликремниевой кислоты и полифурфурилового спирта содержат реакционно способные гидроксильные группы возможна их совместная поликонденсация с образованием пространственных сшивок:



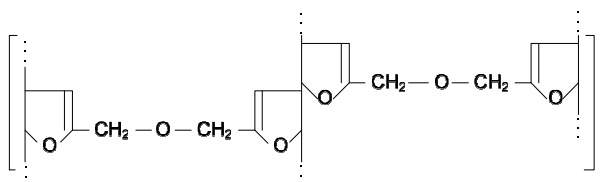
Степень полимеризации полифурфурилового спирта (при $n = 0$ – димер; $n = 1$ – тример; $n = 2$ – тетрамер и т.д.) характеризует длину пространственного мостика между макромолекулами и может изменяться в полимерном зигзагообразном клубке совершенно хаотически.

На конечной стадии отверждения, с одной стороны, продолжается поликонденсация за счет взаимодействия боковых OH-групп макромолекул поликремниевой кислоты с образованием разветвленных и трехмерных структур, т.е. сопровождается укрупнением мицелл. В результате этого золь постепенно переходит в гель Si(OH)_4 , обладающий высокоразвитой поверхностью и химической активностью в момент выделения. Гель обволакивает поверхность зерен минерального наполнителя, прочно адсорбируясь на ней, и тем самым связывает частицы наполнителя в плотный и прочный конгломерат. При этом из силикатной массы удаляется не только вода, содержащаяся в жидком стекле в химически связанном состоянии, но и вода, адсорбированная гелем Si(OH)_4 , вплоть до создания в процессе синерезиса пространственного каркаса из аморфного SiO_2 , часть которого со временем переходит в кристаллическую фазу.

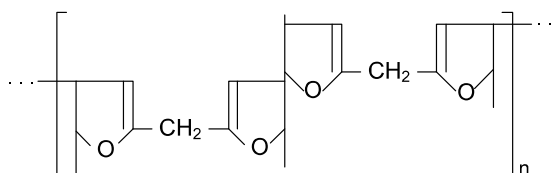
С другой стороны, начинается полимеризация макромолекул полифурфурилового спирта с образованием трехмерных структур за счет раскрытия двойных связей фурановых ядер:



Полимеризации подвергаются и другие компоненты отвержденной фурфуровой смолы, например, вышеупомянутые фурфуроловый эфир:



и дифурилметан:



с образованием олигомерных смолистых продуктов трехмерной структуры.

В результате процессов полимеризации значительно упрочняется пространственно сшитый каркас из фурановых смол.

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Волювач С.В., канд. техн. наук

Харьковская национальная академия городского хозяйства

61002, Украина, г. Харьков, ул. Революции, 12

E-mail: zolotov@ksame.kharkov.ua

Подавляющую часть производимого в мире поливинилацетата (ПВА) поставляют потребителям в виде водных дисперсий.

При этом основным потребителем поливинилацетатных дисперсий (ПВАД) является строительство, на долю которого, например, в странах Западной Европы приходится 60-65% производимых дисперсий на основе гомополимеров и сополимеров винилацетата. Их применяют в качестве добавок к бетонам, изготовления наливных полов, клеев, покрытий и др.

В строительстве используют, главным образом, грубодисперсные ПВАД с размером частиц 1-3 мкм, поскольку они, в отличие от мелкодисперсных систем (латексов) с размером частиц 0,05-0,5 мкм, устойчивы к действию электролитов, в частности минеральных солей и гидроксида кальция,